

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327933

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/16  
C08L 83/04  
H01L 21/312  
// C07F 7/18

(21)Application number : 11-144982

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1999

(72)Inventor : TAMURA NOBUSHI  
HANABATAKE HIROYUKI

## (54) COMPOSITION FOR PRODUCING INSULATING THIN FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition which has fine pore diameters, high porosity and excellent mechanical strengths and is useful for LSI multi-layered wiring processes, by compounding a specific trialkoxysilane compound, a specified alkoxysilane compound and a specific organic polymer.

**SOLUTION:** This composition for producing insulating thin films comprises (A) a trialkoxysilane compound of the formula:  $R1(Si)(OR2)_3$  ( $R1$  is a double bond-containing 1 to 8C hydrocarbon group or the like;  $R2$  is a 1 to 6C alkyl) and/or its hydrolytic polycondensate, such as vinyltrimethoxysilane, (B) an alkoxysilane compound of the formula:  $R3n(SiXOR4)_{4-n}$  [ $R3$  is H, a 1 to 8C alkyl or the like;  $R4$  is a 1 to 6C alkyl; ( $n$ ) is 0 to 3] and/or its hydrolytic polycondensate, such as tetramethoxysilane, and (C) an organic polymer which has a main chain comprising an aliphatic polyether chain having 1 to 12C ether group-containing repeating units or the like, such as polyethylene glycol. The components A and B are charged in amounts of 10 to 100 wt.% and 0 to 90 wt.%, respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-327933  
(P2000-327933A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	4 H 0 4 9
83/04		83/04	4 J 0 0 2
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 5 F 0 5 8
// C 0 7 F 7/18		C 0 7 F 7/18	B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-144982

(22) 出願日 平成11年5月25日 (1999. 5. 25)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 田村 信史

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 花畑 博之

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁薄膜製造用の組成物

(57) 【要約】

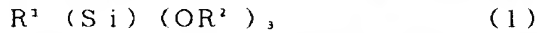
【課題】 微小な空孔径と高い空隙率を有し、かつ耐クラック性および機械的強度に優れた絶縁薄膜製造用の組成物を提供する。

【解決手段】 絶縁薄膜用の組成物の主原料の一つの一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数1~8の直鎖状または分岐状炭化水素基を含有するトリアルコキシシラン類を用いてシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜を成形し、その後このシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを加熱焼成により除去して得られる多孔性シリカ薄膜は、誘電率が低く、孔径が小さく、耐クラック性および機械的強度に格段に優れた絶縁薄膜材料である。

【特許請求の範囲】

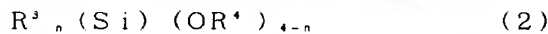
【請求項 1】 下記 (A)、(B)、(C) を主成分とし、(A)、(B) の仕込み組成比が (A) 10～100 wt%、(B) 0～90 wt% であることを特徴とする組成物。

(A) 下記一般式 (1) であらわされるトリアルコキシシラン類および/またはその加水分解・重縮合物。



(式中、 $R^1$  が一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数 1～8 の直鎖状または分岐状炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。)

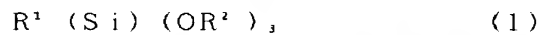
(B) 下記一般式 (2) であらわされるアルコキシシラン類および/またはその加水分解・重縮合物。



(式中、 $R^3$  は H または炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、または炭素数 1～8 の芳香族基を表し、 $R^4$  は、炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。また  $n$  は 0～3 の整数である。)

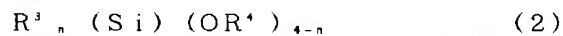
(C) 炭素数が 1～12 のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が 1～12 のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が 1～12 のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖または炭素数が 1～12 のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種類の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種類の有機ポリマー。

【請求項 2】 (A) 下記一般式 (1) であらわされるトリアルコキシシラン類と



(式中、 $R^1$  が一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数 1～8 の直鎖状または分岐状炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。)

(B) 下記一般式 (2) であらわされるアルコキシシラン類と



(式中、 $R^3$  は H または炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、または炭素数 1～8 の芳香族基を表し、 $R^4$  は、炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。また  $n$  は 0～3 の整数である。)

(C) 炭素数が 1～12 のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が 1～12 のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が 1～12 のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖または炭素数が 1～12 のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する

脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種類の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種類の有機ポリマーとを、混合して得られる組成物であって、上記一般式 (1) であらわされるトリアルコキシシラン類と上記一般式

(2) であらわされるアルコキシシラン類との仕込み組成比が各々 10～100 wt%、0～90 wt% である組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の組成物を基板上に薄膜形成した後、該組成物をゲル化して得られることを特徴とするシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜。

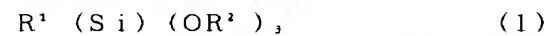
【請求項 4】 請求項 3 に記載のシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去して得られることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

【請求項 5】 有機ポリマーを除去する方法が 250～500℃以下の加熱焼成であることを特徴とする請求項 4 に記載の多孔性シリカ薄膜。

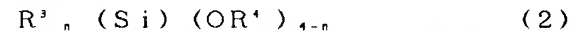
【請求項 6】 請求項 4 または 5 に記載の多孔性シリカ薄膜を絶縁体として用いることを特徴とする LSI 多層配線構造体。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の多層配線構造体を含む半導体素子。

【請求項 8】 (a) 下記一般式 (1) であらわされるトリアルコキシシラン類と、下記一般式 (2) であらわされるアルコキシシラン類と、有機ポリマーとを、該トリアルコキシシラン類と該アルコキシシラン類の組成比が各々 10～100 wt%、0～90 wt% となるように混合する工程と、(b) 該混合物を基板上に膜状に配置した後、ゲル化反応を行い、シリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜とする工程と、(c) 該シリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜から、250～500℃の加熱焼成で有機ポリマーを除去する工程とを、(a)、(b)、(c) の順に経て製造することを特徴とする絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜の製造方法。



(式中、 $R^1$  が一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数 1～8 の直鎖状または分岐状炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。)



(式中、 $R^3$  は H または炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、または炭素数 1～8 の芳香族基、 $R^4$  は炭素数 1～6 の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。また  $n$  は 0～3 の整数である)

【請求項 9】 該有機ポリマーが炭素数が 1～12 のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が 1～12 のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が 1～12 のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボ

ネート鎖または炭素数が1～12のアンハイドライド基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる、少なくとも一種類の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種類の有機ポリマーであることを特徴とする請求項8に記載の絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、現行の設備を用いて、LSI多層配線のプロセスに容易に適合できるプロセスで、微小な空孔径と高い空隙率とを有し、耐クラック性および機械的強度に著しく優れた絶縁薄膜製造用の組成物を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材としては、従来誘電率が4.0～4.5であるシリカなどが一般的に用いられてきた。しかし近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。その結果、絶縁体を挟んで隣接する配線がコンデンサーとして機能しうようになる。このとき、絶縁体の誘電率が高いとコンデンサーの静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質を用いることが検討されている。

【0003】現在知られている最も誘電率が低い物質はポリテトラフルオロエチレンであり、その誘電率の値は1.9程度であるが、一般にフッ素系高分子は、密着性や耐熱性の問題からLSI多層配線用の材料としては問題がある。そこで、たとえば既存の素材を多孔性にして、誘電率が1である空気との複合体を構成し、誘電率がより低い絶縁膜を得ようとする試みがなされている。

【0004】多孔性として代表的なものにシリカキセロゲルやシリカエアロゲルなどがあげられる。シリカキセロゲルを用いる例は特開平07-257918号公報に記載されており、ゲル前駆物質であるゾル状態の塗布液を一旦調製し、次にスプレーコーティング、浸漬コーティングまたはスピニング等の方法により基板に塗布し、塗布厚が数ミクロン以下の薄膜を形成する。次にこれをゲル化し、乾燥すると緻密な膜のキセロゲルが得られる。

【0005】一方、シリカエアロゲルの場合には、シリカゲル中の溶媒を超臨界状態にしてゲル外部に抜き去る点がキセロゲルと異なるが、シリカゾルの塗布液を調製するところはキセロゲルと同じである。誘電率が1.9未満のシリカキセロゲルやエアロゲルの空隙率は、原料組成によってもことなるが、約50%以上に達し、その空隙率の高さゆえに、機械的強度が著しく低下し、脆く

なり、さらに吸湿性も悪化するために、絶縁薄膜用材料としての取扱いが極めて困難であった。

【0006】多孔性シリカの機械強度を上げるためには、まず多孔体に特有の孔の大きさおよび孔径分布を制御しなくてはならない。孔が小さく、かつその分布ができるだけ狭いほうが、その多孔体の機械的強度は高い。また、多孔体中のシリカゲル骨格構造も十分に強いものでなければならない。さらに、多孔体の構造が均質で、外力に対して応力が集中するような不均質部分があってはならない。これらの条件がすべて同時に満たされてはじめて、十分満足できる機械的強度の発現が可能になる。

【0007】USP5807607号およびUSP5900879号には、ゾル-ゲル反応によってシリカゾルからなる塗布液を調製する場合に、その溶液中にグリセロールなどの特定の溶媒を含有することによって、その後のゲル化や溶媒除去を経て得られる多孔体の孔径および孔径分布を制御し、多孔体の機械的強度を向上させようとする方法が開示されている。しかし、この例では、溶媒として比較的低沸点溶媒を用いているために、孔が形成される時の溶媒の除去が急激に起こるため、孔を取り巻く壁部分が収縮してしまう。そのため、多孔体中の随所に極度に孔径の小さい、歪んだ形状の孔が見られ、これが応力の集中点として働くため、結局、その多孔体では十分な機械的強度が発現されない。

【0008】またゾルからゲルへ移る工程における合成雰囲気十分に制御されていないために、ゲル化反応が十分でなかったり、逆に急激に起こったりして、前者ではシリカゲル強度が十分でないし、後者では、ゲル構造中に多くの歪み構造を形成してしまうために、いずれも十分満足できるような機械的強度は発現されない。溶媒の除去速度を極端に遅くすることは可能であるが、この場合には多孔体を得るのに多大の時間を要し、現実的でない。

【0009】エージング処理により、シリカ骨格を強化する試みもなされているが、ゾル-ゲル段階での構造上の必要条件が満たされていないために、もはやエージングの効果は不十分である。特開平9-169845号公報には、トリアルコキシシラン類を原料とし、ゾル化反応における水分量と反応温度との制御により、シリカ膜の硬度、密着性を改善しようとする試みがある。しかし、この製造法によって得られるシリカ膜は多孔性ではなく、前述したように多孔性シリカの機械的強度を向上させるためには、多孔質材料に特有の多くの構造的因子を同時に満たす必要があり、開示されている方法での目的達成は困難である。

【0010】特開平04-285081号公報には、アルコキシシランのゾル-ゲル反応を特定の有機ポリマーを用いて一旦シリカゲル/有機ポリマー複合体を製造し、その後有機ポリマーを除去して、均一な孔径を有す

る多孔性シリカを得る方法が開示されている。特開平5-85762号公報やW099/03926号にも、アルコキシシラン／有機ポリマー混合系から、均一細孔および良好な孔径分布を持った多孔体を得ようとする方法が開示されている。しかし、これらの技術では、前述したような十分満足な機械的強度を発現するために必須であるシリカ骨格の強化という概念がないために、やはり満足できるレベルの機械的強度は得られていない状況にある。

【0011】さらに、特開平10-25359号公報、および特公平7-88239号公報には、アルコキシシランを含む金属アルコキシドのオリゴマー中に有機高分子微粒子を分散させて、ゲルを生成後、有機高分子微粒子を焼成除去して、細孔系を制御した多孔体を得る方法が報告されている。しかしながら、高分子鎖自身の分子量が分布を有することに由来して、得られる有機微粒子も不可避免的にそのサイズに分布が生じるために、原理的に制御された細孔径を有する多孔体を得る事は困難である。また微粒子の中には、先述したような配線間隔を超えるものもあり、その部分における誘電率が他の部分に比べ著しく大きくなってしまい、所望するような絶縁特性が得られない。特公平8-29952号公報には、金属アルコキシドに有機高分子を均一状態で添加する方法が開示されているが、ゲル化の時点で系内が相分離するので、この場合にはサブミクロンオーダーの孔しか得られず、やはりこの場合にも十分な機械的強度の発現は困難である。

【0012】また、シリカ以外の金属酸化物を添加して、多孔体の機械的強度などを改善しようとする試みがある。特開平7-185306号公報には、アルコキシシランと珪素以外の金属アルコキシド、ハロゲン化物を用いてアルコキシドの加水分解・重縮合によりアルコゲルを得、ついで生成アルコゲルを超臨界乾燥してエアロゲルを得る製法によって、その耐湿性や機械的強度を改善する方法が開示されている。しかし、このようなシリカ以外の金属アルコキシド、ハロゲン化物を用いた場合、これらの原料または／および加水分解・重縮合物がゾル・ゲル反応中における溶解性に乏しいために、系内がスラリー状になったり、沈殿物が生成したりする場合もあり、いずれにしても不均質ゲルしか得られない。その結果、前述の有機ポリマー微粒子を添加した場合と同じような理由で、絶縁膜用としては適さない。

【0013】特開平8-104710号公報、特開平8-143773号公報、特開平9-110887号公報、特開平9-316350号公報では、重合性置換基を導入したアルコキシシランを用いて、付加重合を行いつつアルコキシシランを加水分解・重縮合を行うことで機械的強度が向上したものを得る方法が開示されている。しかしながら、いずれの場合においても多孔性ではないため誘電率を低くすることができず、したがって絶

縁膜用としては適さない。

【0014】また、特開平9-315812号公報には、シリカ微粒子とそのバインダーの役割を担うものとしてビニル基等を含む特定のアルコキシシランおよびその加水分解物からなる塗布液を用いて、絶縁薄膜の密着性や機械的強度等の特性の改善を試みた例が開示されている。この場合、バインダーの割合を高めて機械的強度を高めることはシリカ微粒子間の空孔部の割合を低減することとなり低誘電率を達成することは困難であることを意味している。即ち、この方法では、低誘電率と十分な機械的強度を同時に達成することは困難である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、現行の設備を用いて、LSI多層配線のプロセスに容易に適合できるプロセスで、微小な空孔径と高い空隙率とを有し、耐クラック性および機械的強度に著しく優れた絶縁薄膜製造用の組成物を提供するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決すべく本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、絶縁薄膜用の組成物の主原料の一つに一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数1～8の直鎖状または分岐状炭化水素基を含有するトリアルコキシシラン類を用いてシリカゲル／有機ポリマー複合体薄膜を成形し、その後このシリカゲル／有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを加熱焼成により除去して得られる多孔性シリカ薄膜が、誘電率が低く、孔径が小さく、耐クラック性および機械的強度に格段に優れた絶縁薄膜材料として極めて優れていることを見出し、本発明に至った。

【0017】すなわち本発明は、

1、下記(A)、(B)、(C)を主成分とし、

(A)、(B)の仕込み組成比が(A)10～100wt%、(B)0～90wt%であることを特徴とする組成物。

(A)下記一般式(1)であらわされるトリアルコキシシラン類および／またはその加水分解・重縮合物。

$$R^1(Si)(OR^2), \quad (1)$$

(式中、 $R^1$ が一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数1～8の直鎖状または分岐状炭化水素基であり、 $R^2$ は炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。)

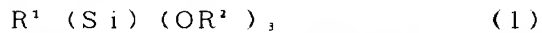
(B)下記一般式(2)であらわされるアルコキシシラン類および／またはその加水分解・重縮合物。

$$R^3(Si)(OR^4), \quad (2)$$

(式中、 $R^3$ はHまたは炭素数1～8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、または炭素数1～8の芳香族基を表し、 $R^4$ は、炭素数1～6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。またnは0～3の整数である。)

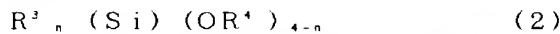
(C) 炭素数が1~12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が1~12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が1~12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖または炭素数が1~12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種類の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種類の有機ポリマー。

【0018】2、(A) 下記一般式(1)であらわされるトリアルコキシシラン類と



(式中、 $R^1$  が一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数1~8の直鎖状または分岐状炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素数1~6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。)

(B) 下記一般式(2)であらわされるアルコキシシラン類と



(式中、 $R^3$  はHまたは炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、または炭素数1~8の芳香族基を表し、 $R^4$  は、炭素数1~6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。またnは0~3の整数である)

(C) 炭素数が1~12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が1~12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が1~12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖または炭素数が1~12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種類の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種類の有機ポリマーとを、混合して得られる組成物であって、上記一般式(1)であらわされるトリアルコキシシラン類と上記一般式(2)であらわされるアルコキシシラン類との仕込み組成比が各々10~100wt%、0~90wt%である組成物。

【0019】3、1または2に記載の組成物を基板上に薄膜形成した後、該組成物をゲル化して得られることを特徴とするシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜。

4、3に記載のシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去して得られることを特徴とする多孔性シリカ薄膜。

5、有機ポリマーを除去する方法が250~500℃以下の加熱焼成であることを特徴とする4に記載の多孔性シリカ薄膜。

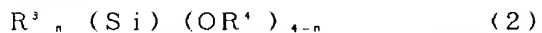
6、4または5に記載の多孔性シリカ薄膜を絶縁体として用いることを特徴とするLSI多層配線構造体。

7、6に記載の多層配線構造体を含む半導体素子。

8、(a) 下記一般式(1)であらわされるトリアルコキシシラン類と、下記一般式(2)であらわされるアルコキシシラン類と、有機ポリマーとを、該トリアルコキシシラン類と該アルコキシシラン類の組成比が各々10~100wt%、0~90wt%となるように混合する工程と、(b) 該混合物を基板上に膜状に配置した後、ゲル化反応を行い、シリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜とする工程と、(c) 該シリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜から、250~500℃の加熱焼成で有機ポリマーを除去する工程とを、(a)、(b)、(c)の順に経て製造することを特徴とする絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜の製造方法。



(式中、 $R^1$  が一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数1~8の直鎖状または分岐状炭化水素基であり、 $R^2$  は炭素数1~6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。)



(式中、 $R^3$  はHまたは炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、または炭素数1~8の芳香族基、 $R^4$  は炭素数1~6の直鎖状または分岐状アルキル基を表す。またnは0~3の整数である)

【0020】9、該有機ポリマーが炭素数が1~12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が1~12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が1~12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖または炭素数が1~12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも一種類の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種類の有機ポリマーであることを特徴とする8に記載の絶縁薄膜用の多孔性シリカ薄膜の製造方法に関する。

【0021】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の絶縁薄膜用の組成物を構成するケイ素化合物は、上記一般式(1)(以下トリアルコキシシラン類と称する)

と、上記一般式(2)(以下アルコキシシラン類と称する)をその出発主原料とする。トリアルコキシシラン類およびアルコキシシラン類は非常に反応性が高いため容易に加水分解、脱水縮合してゲル化が進み、三次元網目構造の酸化ケイ素ネットワークを形成することを特徴とする。

【0022】本発明におけるトリアルコキシシラン類は、一つ以上の炭素炭素二重結合を含むか、または末端をアクリルあるいはメタクリルエステル化した炭素数1~8の直鎖状または分岐状炭化水素基を含有することを特徴としている。該炭化水素基は具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(n-プロポキシ)シラン、ビニルトリ(i-プロ

ボキシ)シラン、ビニルトリ(n-ブトキシ)シラン、  
 ビニルトリ(t-ブトキシ)シラン、アリルトリメトキ  
 シシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリ(n  
 -プロボキシ)シラン、アリルトリ(i-プロボキシ)  
 シラン、アリルトリ(n-ブトキシ)シラン、アリルト  
 リ(t-ブトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピ  
 ルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルト  
 リエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリ

(n-プロボキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピ  
 ルトリ(i-プロボキシ)シラン、3-メタクリロキシ  
 プロピルトリ(n-ブトキシ)シラン、3-メタクリロ  
 キシプロピルトリ(t-ブトキシ)シランなどが挙げら  
 れる。この中でも特に好ましいのがビニルトリメトキシ  
 シラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキ  
 シシラン、アリルトリエトキシシラン、3-メタクリロ  
 キシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシ  
 プロピルトリエトキシシランである。また、出発主原料  
 に上記トリアルコキシシランのオリゴマーや部分加水分解  
 物を出発主原料と用いてもよい。これらは単独でも2  
 種類以上を混合しても差し支えない。

【0023】また本発明で用いることのできるアルコキ  
 シシラン類の具体的な例として、テトラメトキシシラ  
 ン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロボキシ)  
 シラン、テトラ(i-プロボキシ)シラン、テトラ(n  
 -ブトキシ)シラン、テトラ(t-ブトキシ)シラン、  
 トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリ  
 メトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニル  
 トリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジ  
 メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、  
 ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシ  
 ラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシ  
 シラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキ  
 シシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニル  
 エトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フ  
 ェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメト  
 キシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランなどが挙  
 げられる。

【0024】この中でも特に好ましいのがテトラメトキ  
 シシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラ  
 ン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、  
 メチルトリエトキシシランである。上述のアルコキシ  
 シラン類のオリゴマーや部分加水分解物を原料と用いても  
 よい。これらは単独でも2種類以上を混合しても差し支  
 えない。

【0025】また、得られるシリカゲル/有機ポリマー  
 複合体やその有機ポリマーを除去した多孔性シリカを改  
 質するために、2つの珪素をアルキル鎖等であらかじめ  
 結合させたアルコキシシランも必要に応じて使用するこ  
 とが可能である。この具体的な例としてはビス(トリメ  
 トキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メ

タン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、  
 1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 4-  
 ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス  
 (トリエトキシシリル)ベンゼンなどが挙げられる。

【0026】上記のトリアルコキシシラン類とアルコキ  
 シシラン類は、多孔性シリカ絶縁薄膜の機械的強度向上  
 のためには、出発主原料組成がトリアルコキシシラン類  
 が10~100wt%、アルコキシシラン類が0~90  
 wt%であることが好ましい。トリアルコキシシラン類  
 が10wt%未満となると多孔性絶縁薄膜の機械的強度  
 が劣る。

【0027】この理由については不明だが、シリカゲル  
 /有機ポリマー複合体形成後、有機ポリマーを除去する  
 過程(例えば加熱焼成)において、例えばビニル基が重  
 合することにより有機架橋に基づく硬さと高弾性率が発  
 現し、さらにこの構造が弾性成分として機能し、靱性が  
 向上することによって、結果的に多孔性シリカの機械的  
 強度が向上するためと考えられる。また、このような組  
 成を用いることで耐クラック性も大幅に向上した。

【0028】さらに、得られるシリカゲル/有機ポリマ  
 ー複合体や多孔性シリカを改質するために、ケイ素原子  
 に2~3個の水素、アルキル基又はアリール基の結合し  
 たモノアルコキシシランやジアルコキシシランを前記の  
 本発明のケイ素化合物に混合することも可能である。但  
 し、混合する量は、本発明のケイ素化合物のケイ素の全  
 モル数のうち80%以下となるようにする。80%を超  
 えるとゲル化しない場合がある。

【0029】次に本発明における絶縁薄膜用の組成物中  
 に含まれる有機ポリマーは、上記の三次元網目構造の酸  
 化ケイ素ネットワーク中に存在し、ネットワークの間に  
 空間を形成する役割を担う。有機ポリマーを含有した状  
 態でトリアルコキシシラン類及びアルコキシシラン類の  
 ゲル化反応を進行させることにより、続くプロセスで有  
 機ポリマーを除去してもこの空間がつぶれることを防  
 ぎ、高い空隙率をもった多孔性シリカを得ることができ  
 る。

【0030】本発明で用いられる有機ポリマーとして  
 は、本発明のケイ素化合物との相溶性が良く、かつ後述  
 するような加熱焼成によって除去されやすい脂肪族系ポ  
 リマーが好適であり、具体的には炭素数が2~12のエ  
 ーテル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテル  
 鎖、炭素数が2~12のエステル基含有繰返し単位を  
 有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が2~12のポリ  
 カーボネート基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリカ  
 ーボネート鎖、および炭素数が2~12のアンハイドラ  
 イド基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリアンハイド  
 ライド鎖よりなる群から選ばれる主鎖を有する有機ポリ  
 マーが用いられる。

【0031】上記有機ポリマーは単独であっても、複数  
 のポリマーの混合であってもよい。また有機ポリマーの



主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。炭素数が2～12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテルの例として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパンなどのアルキレングリコール類をあげることができる。

【0032】炭素数が2～12のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル<sup>10</sup>の例としては、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトンチリオール、ポリピバロラクトン等の、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物やラク톤の開環重合物およびポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレンアジベート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジベート、ポリオキシジエチレンアジベート等の、ジカルボン酸とアルキレングリコールとの重縮合物ならびにエポキシドと酸無水物との開環共重合物をあげることができる。

【0033】炭素数が2～12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネートの例としては、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートをあげることができる。炭素数が2～12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライドの例としては、ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物をあげることができる。

【0034】これらのなかでも、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトンチリオール、ポリエチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリアジポイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシドを用いるのが好ましい。尚、アルキレングリコールとは炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子を、それぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。またジカルボン酸とは蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシル基を2個有する有機酸を指す。

【0035】有機ポリマーとして上記以外の脂肪族ポリマーや芳香族ポリマーを用いると、生成するシリカゲル／有機ポリマー複合体の構造の均一性が損なわれ、これが有機ポリマーを除去したあとの多孔性シリカの構造にも影響を与えるため、機械的強度が低下したり、またシ

リカゲル／有機ポリマー複合体から多孔体を得るための焼成温度が高くなるなどの問題が生じて好ましくない。ただし、本発明の効果を損なわない程度の範囲で、たとえば粘度調整や塗布特性改善などの目的で他の任意のポリマーを添加しても差し支えない。

【0036】本発明の絶縁薄膜用の組成物における有機ポリマーの添加量は、本発明のケイ素化合物の出発主原料であるトリアルコキシシラン類と、アルコキシシラン類の仕込み量全体を1重量部に対し $10^{-2}$ ～100重量部、好ましくは $10^{-1}$ ～10重量部、さらに好ましくは $10^{-1}$ ～5重量部である。有機ポリマーの添加量が $10^{-2}$ 重量部より少ないと多孔体が得られず、また100重量部より多くても、十分な機械強度を有する多孔性シリカが得られず、実用性に乏しい。

【0037】有機ポリマーの分子量は数平均で100から100万であることが好ましい。ここで注目すべきことは、多孔性シリカの空孔の大きさは、有機ポリマーの分子量にあまり依存せず、きわめて小さくかつ均一なことである。これは高機械強度を発現するためにきわめて重要である。有機ポリマーは、本発明の効果が損なわれないならば、アルコキシシラン類の加水分解反応時に所定量添加しても、加水分解および次の縮合反応の進行中に全量または徐々に添加しても差し支えない。

【0038】本発明における絶縁薄膜用の組成物は、上記ケイ素化合物の出発主原料であるトリアルコキシシラン類とアルコキシシラン類と有機ポリマーを混合することを得ることができる。その際、溶媒の存在は必ずしも必須ではないが、一般にアルコキシシラン類と有機ポリマーは相溶しにくいので、その場合にはこの両者を溶解する溶媒を用いることができる。溶媒としてはアルコキシシラン類と有機ポリマーの両方を溶解するものであれば特に限定することなく用いることが可能である。用いられる溶媒の例として、C1～C4の一価アルコール、C1～C4の二価アルコール、グリセリンなどのホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N,N'-ジホルミルピペラジン、N,N'-ジアセチルピペラジンなどのアミド類、テトラメチルウレア、N,N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類などがあげられる。これらの単独、または混合物として用いても良い。

【0039】また、本発明においてアルコキシシラン類の加水分解には水が必要である。必要な水は予め組成物中に添加してもよいし、触媒を添加する場合などはその触媒が水溶液である場合にはその溶媒である水を用いて



もよい。また、水を添加しなくても周囲に十分な水蒸気が存在していれば、それを利用することもできる。適当な水の添加量は出発主原料のトリアルコキシシラン類及びアルコキシシラン類に含まれているケイ素原子1モルに対し0.3～10<sup>4</sup>モル、好ましくは1～10モルである。10<sup>4</sup>モルより多いと得られる複合体の均質性が低下する場合がある。

【0040】本発明においては触媒はアルコキシシラン類の加水分解・重縮合反応には必ずしも必要ではないが、反応を促進するために添加してもよい。触媒の具体例としては塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、蟻酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、マレイン酸、トルエンスルホン酸などの酸類、アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、ピペリジン、コリンなどのアルカリ類などが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、2種以上を段階的に用いることも可能である。ここでいう段階的というのは、例えば予め酸触媒で処理を施してから塩基触媒を加えることや、その逆を行うことを指す。この場合、組成物は2種類の液を混合して使用する形になる。

【0041】これらの触媒の添加量は、出発主原料であるトリアルコキシシラン類及びアルコキシシラン類に含まれているケイ素原子1モルに対し1モル以下、好ましくは10<sup>-1</sup>モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿物が生成し、均一な多孔性体が得られない場合がある。その他、所望であれば、たとえば感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の絶縁薄膜用の組成物に添加することができる。

【0042】次に本発明におけるシリカゲル/有機ポリマー複合体膜の製造方法について説明する。本発明におけるシリカゲル/有機ポリマー複合体膜の形成は、先ず基板上に絶縁薄膜用の組成物を塗布することによって行う。絶縁薄膜用の組成物の塗布方法としては流延、浸漬、スピンコートなどの周知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピンコートが好適である。絶縁薄膜の厚さは組成物の粘度や回転速度を変えることによって0.1μm～100μmの範囲で制御できる。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常0.5μm～5μmの範囲で用いられる。100μmより厚いとクラックが発生する場合がある。

【0043】絶縁薄膜用の組成物を塗布する基板としてはシリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウムヒ素、インジウムアンチモン等の化合物半導体基板等を用いることもできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としてはアルミニウム、チタン、クロム、ニッケ

ル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意の有機ポリマー等を用いることができる。

【0044】絶縁薄膜用の組成物の塗布に先立ち、上記基板の表面を、あらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としては、いわゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物などを使用することができる。特に好適に用いられるものとして、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムビス(エチルアセトアセテート)モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)などが挙げられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては必要に応じて他の添加物を加えたり、溶媒で希釈して用いてもよい。密着向上剤による処理は公知の方法で行う。

【0045】絶縁薄膜用の組成物を基板上に塗布する操作に引き続き、アルコキシシラン類のゲル化および溶媒を含む場合には溶媒の乾燥を行い、シリカゲル/有機ポリマー複合体膜にする。ゲル化の温度は特に規定するものではないが、通常は0～180℃、好ましくは30～150℃の範囲で行う。低すぎると反応速度が小さく、十分に架橋させるのに長時間を要し、逆に高すぎると巨大なボイドが生成しやすく、得られるシリカゲル/有機ポリマー複合体膜の構造の均質性が低下する。ゲル化に要する時間はゲル化の温度や用いる触媒の量などによって異なるが、通常数分間～数日間の範囲である。

【0046】溶媒を用いる場合は、一般にゲル化と溶媒の乾燥は同時に起こるが、溶媒の沸点や触媒の種類、添加量を調整することによって両者の速度を調節すること

も可能である。概して、十分にゲル化が進行するまでは少なくとも溶媒の一部が残存するように調整しておいた方が良好な結果を与える場合が多い。ゲル化が完了した時点で溶媒が残っている場合は続いて乾燥を行う。乾燥温度は当然用いている溶媒の種類によって異なるが、通常30～250℃の範囲で行う。また減圧下で乾燥を行うのも有効である。ボイドの発生を制御し、均質な乾燥ゲルを得るために、徐々に温度を上昇させながら乾燥する方法も好ましい。

【0047】本発明においてトリアルコキシシラン類に含まれる炭素炭素二重結合、またはアクリル基、メタクリルエステル基の重合開始剤は特に必要としないが、より効果的な架橋反応を促進するために重合開始剤を予め絶縁薄膜用の組成物中に添加しても良い。重合開始剤はアゾ化合物や有機過酸化化合物などの熱ラジカル発生剤、ジアゾ化合物、アジド化合物、アセトフェノン誘導体などの光ラジカル開始剤の他に光酸発生剤、光塩基発生剤など、公知のものが使用できる。これらは単独でも複数を併用してもいい。開始剤を用いた熱重合、光重合は公知の方法で行う。重合開始剤の量は、トリアルコキシシラン1重量部に対し $10^{-3}$ ～1重量部、好ましくは $10^{-2}$ ～ $10^{-1}$ 重量部用いられる。

【0048】このようにして得られたシリカゲル/有機ポリマー複合体膜は有機ポリマーを用いないで得られるシリカゲル薄膜に比べて比誘電率が低く、また厚膜形成性があるので、このままで配線の絶縁部分として用いることもできる。しかし、LSI多層配線体の絶縁物としてさらに誘電率の低い材料を得ることを目的として、有機ポリマーを除去した多孔性シリカ薄膜に変換することが好ましい。

【0049】本発明における多孔性シリカ薄膜は、シリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜に250～500℃の熱をかけて、有機ポリマーのみを焼成除去することによって得られる。さらに好適な温度範囲は、有機ポリマーの種類によるが、300～450℃である。250℃よりも低いと有機ポリマーの焼成除去が不十分で、炭化水素系の不純物が残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。逆に500℃よりも高い温度で処理することは有機ポリマーの焼成除去の上では好ましいが、この温度をLSIの製造工程で用いるのは困難である。

【0050】有機ポリマー除去のための焼成時間は1分～24時間の範囲で行うことが好ましい。1分より少ないと有機ポリマーの除去が十分進行しないので、得られる多孔性シリカ薄膜に不純物として炭化水素系の不純物が残存し、特性が悪化する。また、前記温度条件においては有機ポリマーの除去は24時間以内に終了するので、これ以上の焼成時間はあまり意味をなさない。

【0051】有機ポリマー除去のための焼成雰囲気は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下で行って

もよいし、空气中または酸素ガスを混入させたりといった酸化性雰囲気下で行うことも可能である。一般的に、酸化性雰囲気を用いることによって焼成温度や時間が低減する傾向にある。また雰囲気中にアンモニア、水素などが存在していると、同時に多孔性シリカ中に残存しているシラノール基が反応して水素化あるいは窒化され、多孔性シリカの吸湿性を低減させることもできる。

【0052】得られた多孔性シリカをシリル化剤で処理して、吸水性を抑えたり、他の物質との接着性を向上させたりすることも有効である。用いることのできるシリル化剤の例として、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N、N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリエチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン類などが挙げられる。シリル化の方法は塗布、浸漬、蒸気暴露などの方法で行う。

【0053】本発明の絶縁薄膜用の組成物を用いることによって、現行の設備を用いて、LSI多層配線のプロセスに容易に適合できるプロセスで、微小な空孔径と高い空隙率とを有し、かつ耐クラック性および機械的強度に著しく優れた多孔性シリカ薄膜を得ることができる。本発明の組成物は、超低誘電率の配線用絶縁体、特にLSI多層配線用多孔性シリカ絶縁膜の原料としてきわめて有用である。

【0054】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を示すが、本発明の権利範囲はこれらに限定されるものではない。複合体および多孔性シリカの評価は下記の装置を用いて行った。

(1)ゲル化の判断：本発明の絶縁薄膜用の組成物をシリコンウェハまたはガラス板を基板として塗布し、必要に応じて加熱処理をした後の厚さ0.5mmの複合体薄膜が、基板を傾けても流れ出さなくなった状態をもってゲル化の終了と判断した。

(2)透明性：本発明の絶縁薄膜用の組成物をガラス板上に塗布し、厚さ0.5mmのシリカゲル/有機ポリマ

一複合体薄膜を得た後で、ガラス板の下に置いた2mm角の文字が判読できるかどうかで判断した。

(3) 誘電率：窒化チタン（以下TiNと称する）を表面に形成したシリコンウェハ上に多孔性シリカ薄膜を形成後、この薄膜の上部にSUS製のマスクを通してアルミニウムを蒸着し、直径1.7mmの電極を作製し、インピーダンスアナライザを用いて1MHzにおける比誘電率(k)を求めた。

【0055】(4) 力学強度（硬度、押し込み回復率、密着性）：硬度は島津製作所製微小硬度試験機201Sを用い、頂角115度のダイヤモンドチップで、資料の任意の5箇所に0.05g重の荷重を掛けたときの押し込み深さの平均値から求めた。また押し込み回復率

(%) =  $100 - \{ (\text{除加後の残存深さ}) / (\text{最大押し込み深さ}) * 100 \}$  の定義のもとに押し込み回復率を求めた。密着性はシリコンウェハ上の膜に10nmの膜厚でチタンをスパッタし、チタン膜の上にエポキシ樹脂で鋳を接着してサンプルを作成して引っ張り試験機で評価した。

(5) 孔径、孔径分布(N<sub>2</sub>BET)：島津製作所製窒素吸着式表面積測定装置を用いた。V/r値(differential volumeを意味し、単位は(cc/g)/Å)で10<sup>-3</sup>以下の部分には事実上孔は存在しないとした。(6) 膜厚測定：Sloan社製DEK-TAK-11A型表面粗さ測定装置を用いた。

【0056】

【実施例1】ビニルトリエトキシシラン1.66g、ポリエチレングリコール(分子量400)1.04gをメタノール1.0g、ジメチルアセトアミド0.3g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート0.2gおよび水0.3gに溶解し、ジクミルパーオキサイド0.1gおよび硫酸(0.1N)0.3g加えることで本発明の絶縁薄膜用の組成物溶液を得た。この絶縁薄膜用の組成物溶液をシリコンウェハにスピンコート(1500rpm、10秒)、またはガラス板上に流延した後、120℃ホットプレート上で60秒加熱乾燥してゲル化し、シリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜を得た。このシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜は透明であった。その後このシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜を窒素下、450℃で1時間加熱し、膜厚0.61μmの透明な多孔性シリカ薄膜を得た。

【0057】シリコンウェハ上に形成した膜の硬度は1.8GPa、押し込み回復率は98%、密着性は35MPaであり、非常に硬く変形回復率に優れ、密着性も高いことがわかった。さらに窒素吸着によって求められた空隙率は60%であり、平均孔径2.8nm、10nm以上の孔は事実上存在しないことがわかった。また、同様にしてTiN膜上に形成した多孔性シリカ薄膜の1MHzにおける比誘電率を測定したところ、その値は2.0であり、従来のシリカの誘電率である4.5を大

きく下回っていた。以上の結果はこの多孔性シリカ薄膜が半導体用層間絶縁膜として、極めて優れた特性を持つことを示している。

【0058】

【実施例2】ビニルトリエトキシシラン0.83g、メチルトリメトキシシラン0.70g、ポリエチレングリコール(分子量400)1.04gをメタノール1.0g、ジメチルアセトアミド0.3g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート0.2gおよび水0.3gに溶解し、ジクミルパーオキサイド0.1gおよび硫酸(0.1N)0.3g加えることで本発明の絶縁薄膜用の組成物溶液を得た。この絶縁薄膜用組成物溶液をシリコンウェハにスピンコート(1500rpm、10秒)、またはガラス板上に流延し、120℃ホットプレート上で60秒加熱乾燥してゲル化し、シリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜を得た。このシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜は透明であった。その後このシリカゲル/有機ポリマー複合体薄膜を窒素下、450℃で1時間加熱し、膜厚0.93μmの透明な多孔性シリカ薄膜を得た。

【0059】シリコンウェハ上に形成した膜の硬度は1.6GPa、押し込み回復率は90%、密着性は39MPaであり、非常に硬く変形回復率に優れ、密着性も高いことがわかった。さらに窒素吸着によって求められた空隙率は55%であり、平均孔径2.8nm、10nm以上の孔は事実上存在しないことがわかった。また、同様にしてTiN膜上に形成した多孔性シリカ薄膜の1MHzにおける比誘電率を測定したところ、その値は2.2であり、従来のシリカの誘電率である4.5を大きく下回っていた。以上の結果はこの多孔性シリカ薄膜が半導体用層間絶縁膜として、好ましい特性を持つことを示している。

【0060】

【実施例3】ビニルトリエトキシシランの代わりにアリルトリエトキシシラン1.52gを用いる以外は実施例1と同様の操作を行ったところ膜厚0.55μmの透明な多孔性シリカ薄膜が得られた。この薄膜の誘電率は2.1と良好であり、さらに硬度が2.0GPa、押し込み回復率は98%、密着性は31MPaであり、非常に硬く変形回復率に優れ、密着性も高いことがわかった。以上の結果はこの多孔性シリカ薄膜が半導体用層間絶縁膜として、好ましい特性を持つことを示している。

【0061】

【比較例1】ビニルトリエトキシシランの代わりにメチルトリメトキシシラン1.40gを用いる以外は実施例1と同様の操作を行ったところ透明な多孔性シリカ薄膜が得られた。この薄膜の誘電率は2.0と良好であったが、硬さが0.5GPaと柔らかくまた密着性も15MPaと低いものであった。

【0062】

【発明の効果】本発明の絶縁薄膜用の組成物は、超低誘電率の配線用絶縁体、特に L S I 多層配線用多孔性シリカ \* カ絶縁膜の原料としてきわめて有用である。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VP10 VQ21 VQ79  
VR20 VR21 VR40 VR43 VS21  
VT32 VT33 VU24 VU33 VW33  
4J002 CF03Y CF19Y CG01Y CH01Y  
CH03Y CP02X CP03X CP05W  
CP05X CP13W CP16W GQ01  
GQ05  
5F058 AA02 AA10 AC03 AC10 AF04  
AG01 AH01 AH02

